

水素吸蔵を施した炭素鋼の疲労特性に関する研究

片岡 隆・岩永 弘之

Investigation of the fatigue properties of
Carbon steel which absorbed Hydrogen.

Takashi KATAOKA, Hiroyuki IWANAGA

この研究は電気分解により水素を吸蔵させた後、疲労試験を行ったもので、水素による疲労特性の変化は僅かであるが現われた。

1. 緒言

一般に金属が腐食作用を持つ液体あるいは気体の種々な環境のもとに置れると、金属表面は酸化および硫化、その他の腐食を受け表面は荒くなる。このような状態の材料に繰返し応力を加えると材料表面の荒さが切欠き効果を呈するため腐食作用がない場合に比べ疲労特性に変化が現われる。

さらに腐食疲労は淡水中、蒸留水中、塩水中、水蒸気中、酸溶液中においても生じ、空気中においてもその影響は無視することができない。空気中の湿気が凝縮するときは当然であるが、凝縮しなくとも空気中の水分、酸素、水素、硫化物の吸着が疲労強度を低下させることがある。また油中においても油は一般に水素、酸素を相当含んでおり、とくに有極性の脂肪酸を含むときは、これらの吸着によって疲労特性が変化する。

腐食疲労の特殊なものとして水素脆性による現象がある。そしてその影響が大きい高抗張力鋼が比較的多く使用されるようになった昨今は従来以上にこの水素の影響と認められる現象があらわれて、あらためて注目されている。この水素脆性というものは鉄鋼が水素と接するときに水素が鉄鋼表面から材料内部に浸透吸蔵されることが原因しており、鋼の機械的性質は脆くなり、破壊しやすくなる。

原因として考えられることは金属内の空隙つまり金属格子の欠陥である転位や結晶粒界などに水素が蓄積され、原子状で吸蔵された水素は材料内部において分子状の水素となり大きな内部圧力を生じ、微小な亀裂が発生するに至る。このような材料が応力を受けるとこの微小な亀裂部分に応力集中が生じ、結晶粒内割れを起すと説明されている。

さらに水素割れの特徴の1つとしておくれ破壊なる現象がある。これは必ずみ速度によって破壊強さが異なることをいう。破壊までの時間は応力が低くなるとともに

長くなり、また水素吸蔵量が減少するとともに長くなる。

また水素脆性の疲労強さに対する影響はほとんどないとする報告とかなり大きいとするものがあり、まだ不明な点が多いようである。

そこで本研究の目的として、試験片として0.45%炭素鋼を用い、10%希硫酸水溶液中において電気分解を行い、イオン状の水素を強制吸蔵させた後、疲労試験によりS-N曲線を求め、水素が鋼の疲労強さに及ぼす影響を究明し、また吸蔵した水素を追い出すため、沸騰水中に浸漬した試片についてS-N曲線を測定して水素脆化の回復を求め、素材および水素吸蔵を施した試片との疲労特性を比較し、さらに進んで繰返し応力による微小亀裂進展の過程や内部の金属組織の変化を測定することにした。

2. 供試材および実験方法

実験に供した材料は0.45%炭素鋼(S45C)で化学組成と機械的性質はそれぞれ、Table. 1とTable. 2に示す。

Table. 1 Chemical composition of testing material

Material	C	Si	Mn	P	S
S 45 C	0.40 } 0.50	0.15 ~ 0.35	0.40 } 0.85	0.03	50.0

Table. 2 Mechanical Properties.

Material	Tensile Strength	Yield Strength	Elongation
S 45 C	58Kg/mm ²	35Kg/mm ²	20%

疲労試験片は幅 60mm、板厚3.2mmの機械構造用炭素鋼

(S45C) から, Fig.1 に示す形状寸法に機械加工し, さらに試験片表面を研磨し, 厚さを 3.0mm に仕上げた.

さらに水素吸蔵を施す直前にエメリー紙 600 番で磨いた.

試験片に水素を吸蔵させるのに10%希硫酸の電解液中に浸漬し, 試験片を陰極, 炭素極板を陽極として, これに 0.1A/cm² の直流を流す電解法を用いた, 装置は Fig.2 に示す.

電解時間は電解液 常温のもとで 30分, 60分, 120分, 180分, 240分間行い, これについて疲労試験を行い, 水素の疲労特性に及ぼす影響, 微小亀裂の進展の過程および内部組織の変化について測定かつ観察した.

また水素を吸蔵させた試料中の水素を追い出すと水素吸蔵を施した試料の疲労特性に対する水素の影響は回復するのではないかとの見地から, 常温の電解液のもとで, 電解時間 120分, 180分の水素吸蔵を施した後, 10分, 20分, 30分, 45分, 60分水中で煮沸したものについて同

様の試験を行った.

疲労試験は東京試験機製作所の繰返振り曲げ疲労試験機を用いた. そして疲労耐久限は S-N 曲線において一直線となる応力値を疲労耐久限の値とし, また時間強度は回転数 10⁴回の所における応力の値を時間強度の値とした. 疲労試験はすべて室温の状態を進めていった.

3. 実験結果および考察

3-1 水素吸蔵による疲労特性の変化.

鋼に対する水素吸蔵量は電解時間の増加とともに増加し, 約 4 時間で飽和状態に達すると思われる.

水素吸蔵時間 0, 30, 60, 120, 180, 240分の場合における S-N 曲線の測定結果を素材と比較し, まとめて図示すると Fig. 3 のようになる. この測定結果から金属の疲労寿命は水素吸蔵量の変化によってわずかではあるが減少する傾向にあり, 吸蔵された水素の影響が現われていることが判明した. また水素吸蔵時間が長くなるほど疲労特性に変化が現われ, 値は低下することが認めら

れた. このことは素材と水素吸蔵時間を変えた試験片との S-N 曲線を比較しても明らかであり, また水素吸蔵時間と疲労耐久限度および時間強度との間の関係を示す Fig. 4, Fig. 5 の結果からも明らかである. 耐久限度および時間強度を数値的に表わしてみると, 耐久限度については水素吸蔵時間 0 分, つまり素材の場合で疲労耐久限約 14Kg/mm², 水素吸蔵時間が増すにつれて徐々に減少し, 水素吸蔵時間 240分の場合になると約 12Kg/mm² まで低下している.

つぎに回転数が 10⁴回の時点における時間強度については, 水素吸蔵時間 0 分の場合で約 35Kg/mm², 水素吸蔵時間 240分の場合になると約 27Kg/mm² になり, 耐久限度同様に水素吸蔵時間が増すとともに徐々に減少している. そしてさらにそれぞれの場合における試験片の疲労破壊面の形状を比較してみると, 水素吸蔵時間一定の場合は繰返し応力の大きいもの程, 激しくくびれ, ねじ切ったような状態となり, ひび割れの数も増加している.

この疲労破壊面の形状の比較は Photo.1 (a) に示す. 以上の結果から水素が金属材料内部に吸蔵された

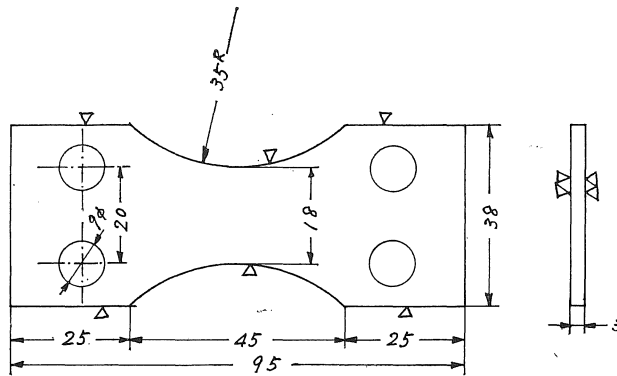


Fig. 1 Dimension of Fatigue specimen.

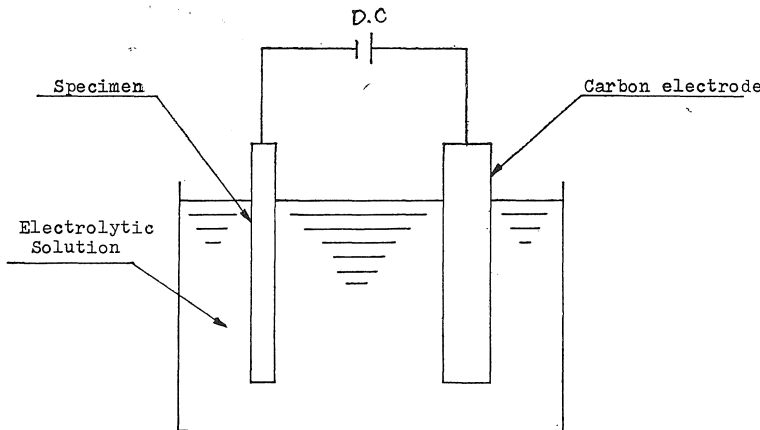


Fig. 2 Cathode electroanalysis apparatus.

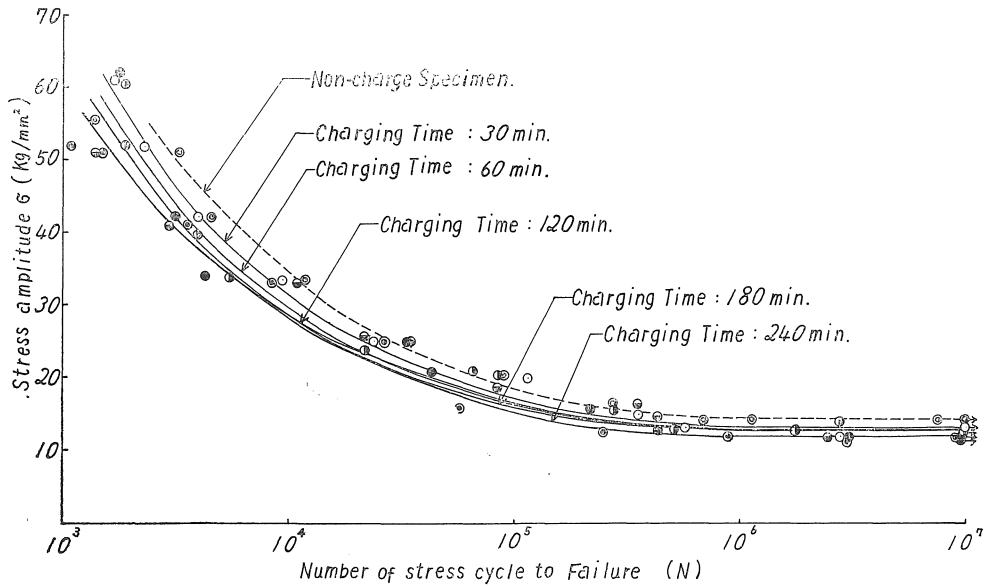


Fig. 3 S-N curve of hydrogen charged specimen.

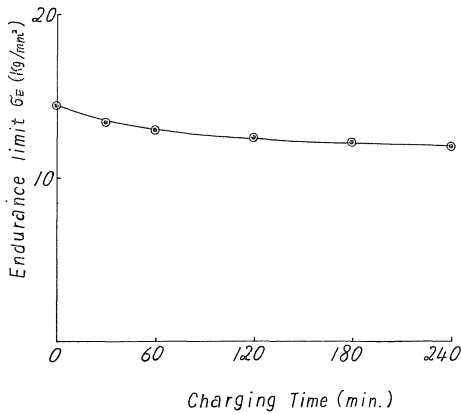


Fig. 4 Relation between Charging time and Endurance limit

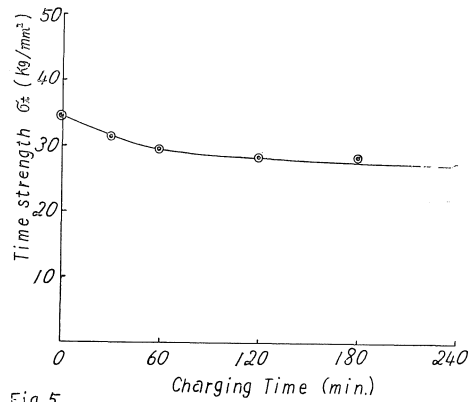


Fig. 5 Relation between Charging time and Time strength. at 10^4 rev.

場合、水素吸蔵時間が長くなるほど、機械的性質は低下し、伸び率とか断面収縮率も小さくなることがわかり、よって材料内部に吸蔵される水素の影響と思われるこの脆性破壊は転位とか結晶粒界などに水素が蓄積され、分子状のガスとなり、大きな内部圧力を生じ、亀裂が発生進展し、破壊に至るものと考えられ、当然水素吸蔵時間が増せば材料内部の分子状のガス量も増加し、同時に内部圧力も大きなものになり、脆性もより促進され激しい形状の破壊を起すのではないかと考えられる。

3-2 水素吸蔵後煮沸による疲労特性の変化。

一定時間の水素吸蔵を施した試験片にそれぞれ10, 20, 30, 45, 60分間の水中煮沸を行って水素を追い出したものについて疲労試験してS-N曲線を求め、測定結

果をまとめて図示したものが Fig.6, Fig.7 である。また回転数が 10^4 回の時点における時間強度に関しては Fig.8 に示す。Fig. 6, Fig. 7, Fig.8の両測定結果から一定時間の水素吸蔵後、煮沸時間の増加にともなって S-N 曲線の状況および時間強度は徐々にあるが素材の特性に近づく傾向を示している。この現象は水素吸蔵時間120分、180分においても同様な傾向を示しているが、180分間水素吸蔵を施したもののほうが時間強度はわずかではあるが低いようである。つぎに疲労耐久限は 120 分、180分の水素吸蔵を施した後、煮沸時間を変化させていくと煮沸時間の増加とともに一定の勾配をもって増し、時間強度同様に素材におけるときの値に近づく傾向を示している。一定時間水素吸蔵を施した後、煮沸時間

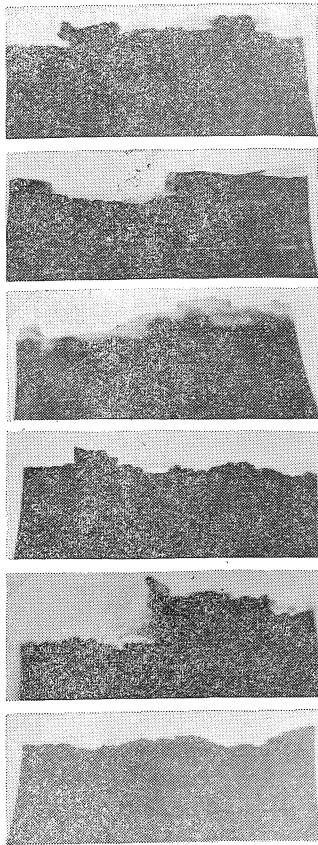


Photo. 1 (a)

Comparison with Fracture surface of hydrogen charged specimen

Charging Time : 0 minutes

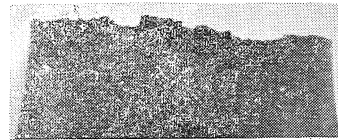
Charging Time : 30 minutes

Charging Time : 60 minutes

Charging Time : 120 minutes

Charging Time : 180 minutes

Charging Time : 240 minutes



Boiling Time : 0 minutes

Boiling Time : 20 minutes

Boiling Time : 30 minutes

Boiling Time : 45 minutes

Boiling Time : 60 minutes

Photo. 1 (b)

Comparison with Fracture surface of hydrogen charged specimen, Charging Time : 120 minutes.

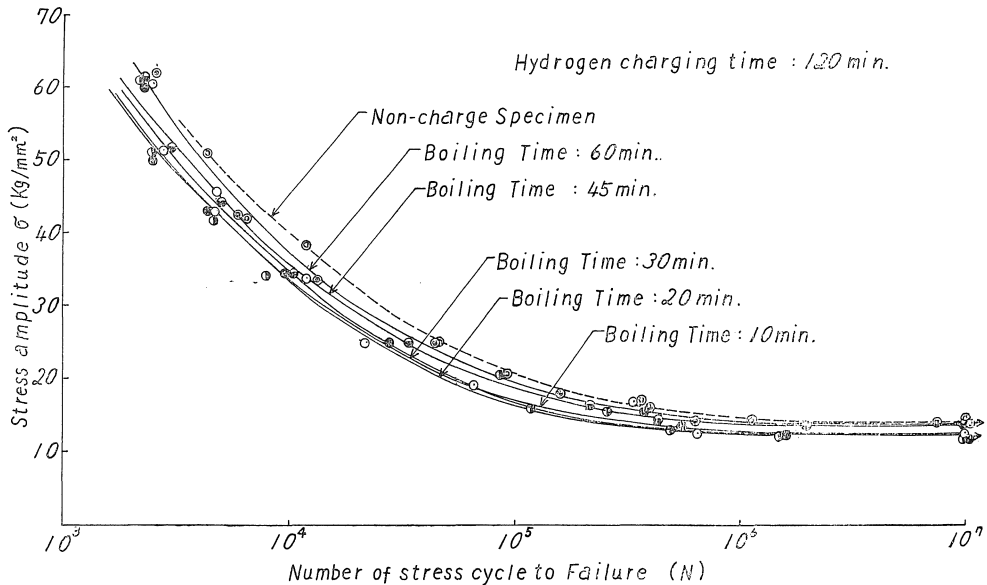


Fig. 6 S-N curve of hydrogen charged specimen.

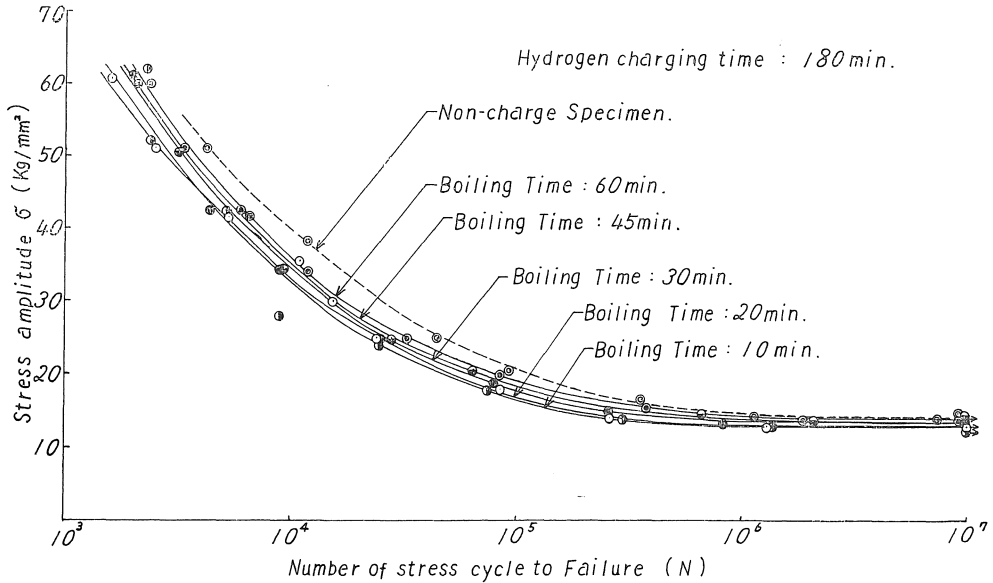


Fig. 7 S-N curve of hydrogen charged specimen .

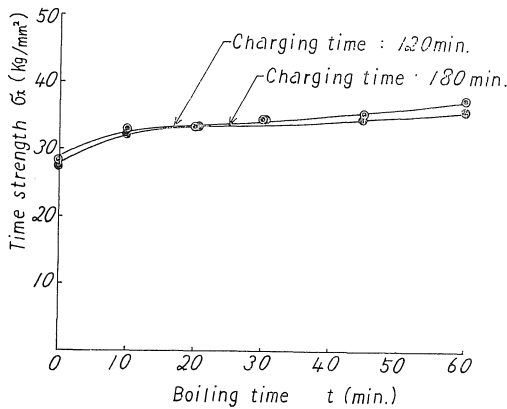


Fig. 8 Relation between Boiling time and Time strength. at 10^4 rev.

を変えていった材料の疲労耐久限に対する測定結果は Fig. 9 に示す。

また水素吸蔵のみを施した試験片の時間強度と水素吸蔵時間との関係、および疲労耐久限との関係を比較してみると煮沸を施した試験片の時間強度は増加しており、煮沸を施すことにより素材に対する値に近づき、水素による脆化現象が消滅して回復したことが認められる。疲労耐久限は水素吸蔵時間120分の場合、 12.5 Kg/mm^2 から煮沸時間が長くなるにもなって直線的に徐々に増加し、 13.5 Kg/mm^2 に達し素材の 14.5 Kg/mm^2 に近い値を取り、煮沸することにより水素による脆化が大部分阻止され、ほぼ

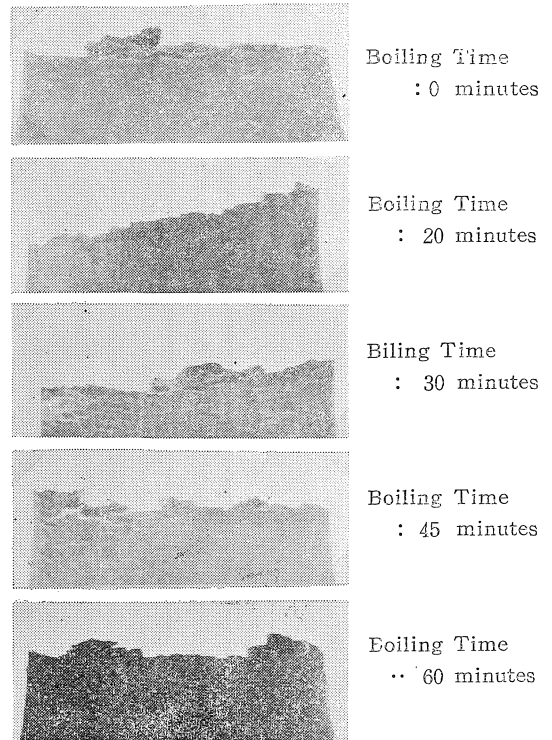


Photo. 1 (c) Comparison with Fracture surface of hydrogen charged specimen. Charging Time : 180 minutes.

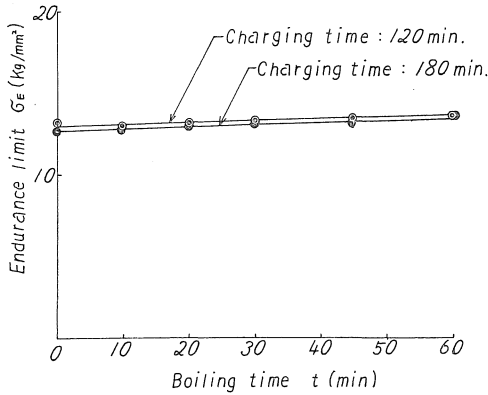


Fig. 9 Relation between Boiling time and Endurance limit.

回復していることが認められる。

さらに水素吸蔵時間 180分のもを煮沸時間を変えて実験した試片の疲労耐久限の変化は水素吸蔵時間 120分のものと同様な傾向を示し、ほぼ回復していることが認

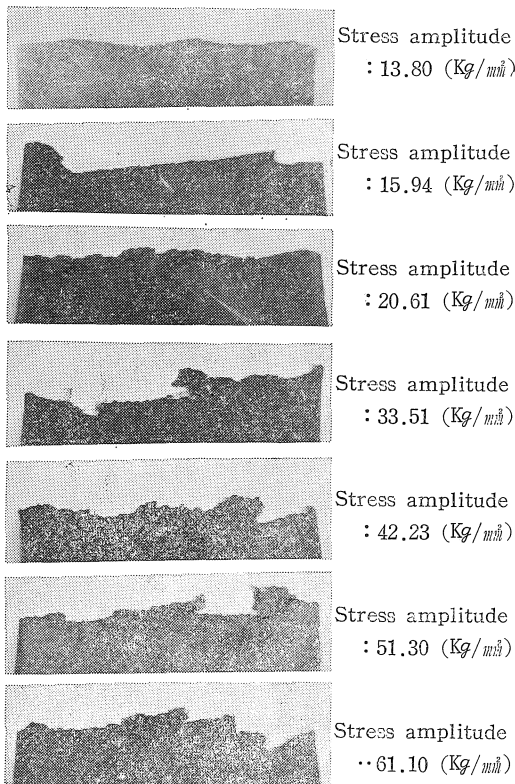


Photo. 1 (d)
Comparison with Fracture surface of hydrogen charged specimen.
Charging Time : 120minutes,
Boiling Time : 60 minutes,

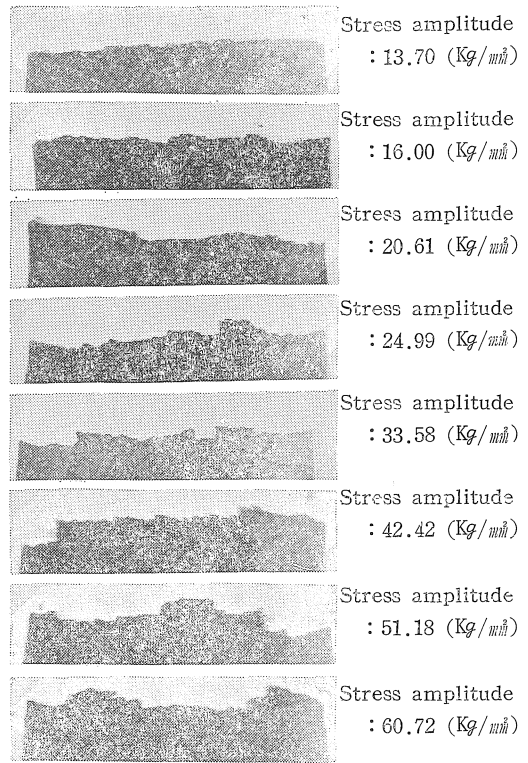


Photo. 1 (e)
Comparison with Fracture surface of hydrogen charged specimen.
Charging Time : 180 minutes,
Boiling Time : 60 minutes.

められる。

水素吸蔵量の電解時間による変化はこれまでの報告によると徐々に増量し、4時間程度で飽和状態に達し、それ以後はほとんど変化がないことは知られているが、逆に煮沸による水素抽出量の時間による変化は知られていない。しかしFig.8, Fig.9の測定結果から判断してみると1時間程度の煮沸を試みることによって材料内部に吸蔵されていた水素は大部分抽出されてしまうと思われる。

つぎに水素吸蔵を施した後、煮沸を行った試験に対するS-N曲線の測定結果は素材と水素吸蔵を施したものの間に位置し、時間強度および疲労耐久限と同じ傾向を示し、煮沸時間が増加するとともに素材にほぼ近いS-N曲線を示すようになる。したがって水素吸蔵した試片を水中煮沸することによってほとんど疲労強度は旧に復することが認められ、これは繰返応力が大きくなるほど明瞭である。

さらに以上の事柄を破壊断面について調べてみるために観察結果を Photo. 1 (b) ~Photo. 1 (e) に示す。

一定繰返応力による変化は水素吸蔵のみを施した試験

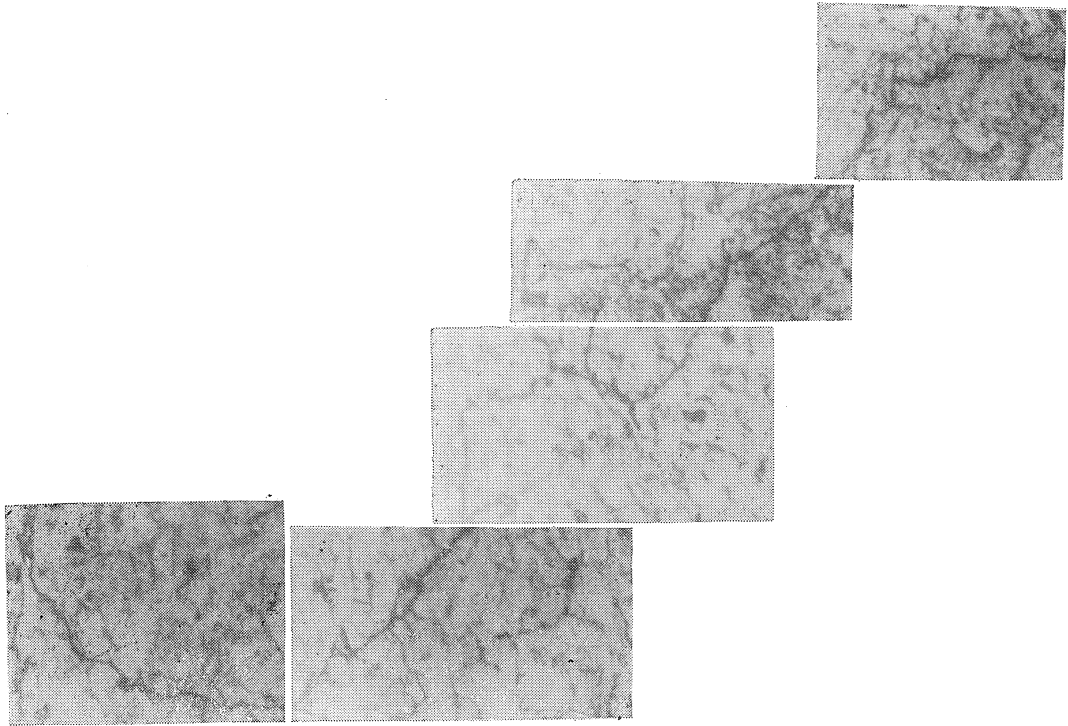


Photo. 2 (a) Comparison with crack propagation of hydrogen charged specimen.

Charging Time : 60 minutes.
Stress amplitude : 61.96 (Kg/mm²)

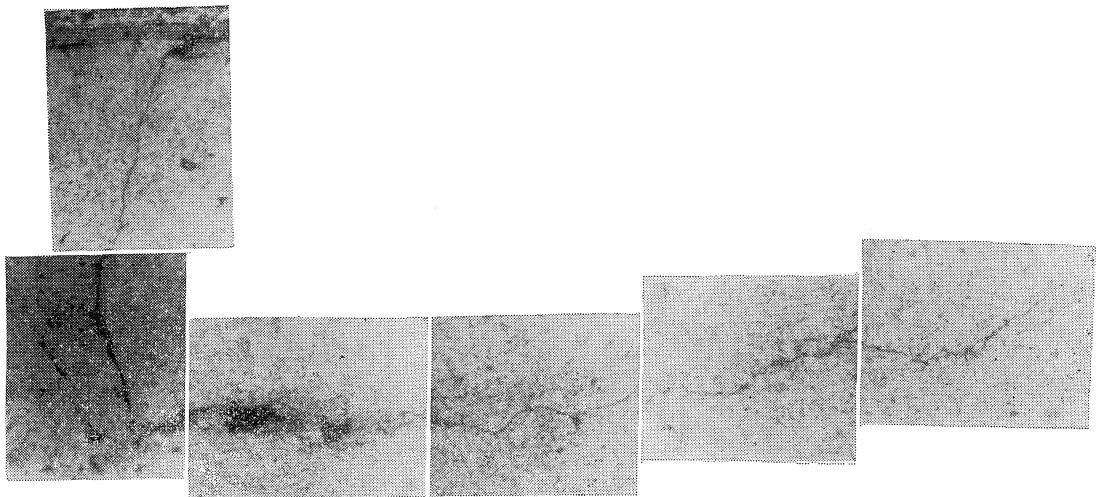


Photo. 2 (b) Comparison with crack propagation of hydrogen charged specimen.

Charging Time : 180 minutes.
Boiling Time : 20 minutes.
Stress amplitude : 61.27 (Kg/mm²)

片が一番はげしく、ちぎり切ったような様相を呈しており、水素吸蔵による脆化が現われているように思われる。

一定時間水素吸蔵を施した後、煮沸を行った試験片に対しては煮沸時間の長いものほど素材に近い破断の形状を示すことが観察結果を比較することによって明らかである。

煮沸時間の変化に伴って徐々に破壊断面は荒さがなくなり、凹凸がすなくなっていることは時間強度および疲労耐久限、S-N 曲線の変化と同様、煮沸を試みることで材料内部に吸蔵されていた水素が放出され、脆化が消滅し、素材に近い状態まで回復しているのではないかとと思われる。

3-3 微小亀裂の伝播

疲労試験によって破壊された試験片の破断面近傍に存在する微小亀裂の伝播に対する過程を水素吸蔵を60分間施した材料および水素吸蔵を180分間施した後、20分間



Photo. 2 (c)
Comparison with crack propagation
of hydrogen charged specimen.
Charging Time : 60 minutes,
Stress amplitude : 33.31 (Kg/mm²)

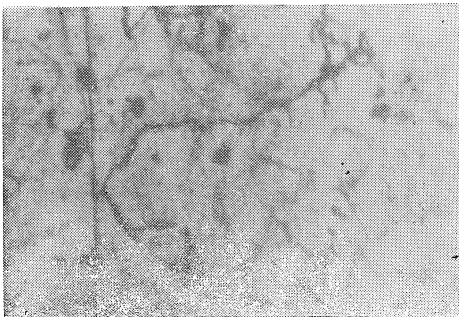


Photo. 2 (d)
Comparison with crack propagation
of hydrogen charged specimen.
Charging Time : 60 minutes,
Stress amplitude : 69.08 (Kg/mm²)



Photo. 2 (e)
Comparison with crack propagation
of hydrogen charged specimen.
Charging Time : 120 minutes,
Stress amplitude : 60.83 (Kg/mm²)

の煮沸を行った材料について顕微鏡観察した結果を示したのが Photo. 2 (a), Photo. 2 (b) である。

さらに水素吸蔵を施したままの材料における微小亀裂の進展の状況を Photo.2 (c), Photo.2 (d), Photo.2 (e) に示す。

これらの顕微鏡観察結果から、微小亀裂の進展の状況は結晶粒内破壊を起こしており、水素吸蔵時間が長くなるほど、その状況は明らかになってきており、材料全体が脆くなっているように思われる。さらに結晶粒界は水素吸蔵時間が長くなるにしたがって太くなってきているように思われ、結晶粒界に小さなアノードとカソードとの関係が生じ、結晶粒内に欠陥を作り、そのため結晶粒内破壊を起こすのではないかと考えられる。したがって電解法によって材料内部に吸蔵された水素の影響が考えられる。

つぎに一定時間の水素吸蔵を施した後、煮沸を行った材料における微小亀裂の進展に対する状況を Photo. 2 (f), Photo.2 (g), Photo.2 (h) に示す。

この顕微鏡観察結果から煮沸時間が増すにつれて、素材における亀裂の進展の状況と類似してきており、表面近傍においては結晶粒界破壊を起こしており、内部にいくにしたがってまだ結晶粒内破壊を起こしているようである。この事から水素の材料内部への浸透性は大きなものであることが推測できる。

上述の測定結果から水素吸蔵を施したことにより作られると思われる材料内部の欠陥が煮沸を試みることによって表面近傍においては水素吸蔵による欠陥が消滅し、回復しているように思われる。

以上の測定結果および顕微鏡観察結果をまとめて、水素吸蔵を施した鋼板が脆化する過程において、水素濃度と密接な関係があるように思われ、次のような過程にお

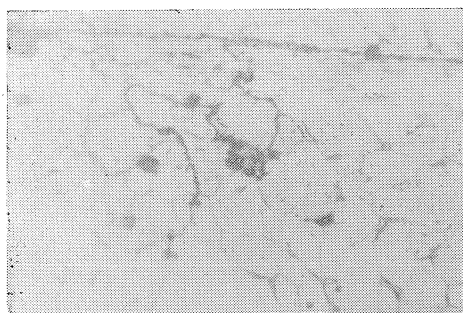


Photo. 2 (f)
Comparison with crack propagation
of hydrogen charged specimen.
Charging Time : 120 minutes.
Boiling Time : 20 minutes.
Stress amplitude : 33.72 (Kg/mm²)

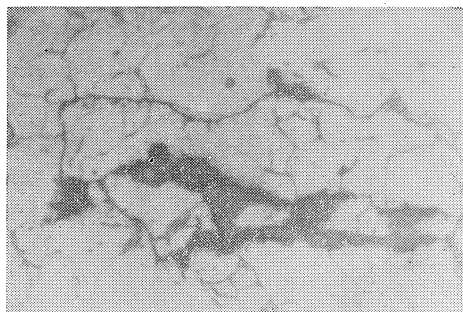


Photo. 2 (g)
Comparison with crack propagation
of hydrogen charged specimen.
Charging Time : 120 minutes.
Boiling Time : 30 minutes.
Stress amplitude : 42.31 (Kg/mm²)

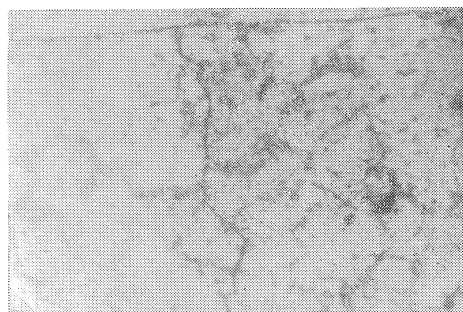


Photo 2 (h)
Comparison with crack propagation
of hydrogen charged specimen.
Charging Time : 120 minutes.
Boiling Time : 60 minutes.
Stress amplitude : 33.15 (Kg/mm²)

いて脆化が起るのではないかと考えられる。

- (i) 水素吸蔵量が少なく脆化率が低い場合においては、非金属介在物や炭化物周辺の転位群等の欠陥部分に水素が捕捉され、さらに塑性変形時においては転位の増殖ならびに推積が進み、そのとき捕捉されていた水素原子も転位とともに移動し集積するのではないかと考えられる。そして、さらに同時に周辺の基地中からも水素原子が浸透し、水素脆性による微小亀裂を生ずる。この場合水素濃度が低いため、形成する水素脆性領域は小さいものと考えられる。
- (ii) 水素吸蔵量が多く、脆化率が高くなると、非金属介在物や転位等の内部欠陥部分に水素が過剰に蓄積され、水素割れを形成する。さらに多量の水素を吸蔵させると水素脆化はこれらの介在物および転位等の内部止陥と水素割れを中心として拡大するものと思われる。

3-4 内部組織の変化

素材に30, 60, 120, 180, 240 分間の水素吸蔵を施した材料における内部組織の変化を光学顕微鏡により観察した結果を素材と比較、列挙してPhoto.3 (a) に示す。



Charging Time : 0 minutes.



Charging Time : 30 minutes.



Charging Time : 60 minutes.



Charging Time : 120 minutes.



Charging Time : 180 minutes.



Charging Time : 240 minutes.

Photo. 3 (a)
Variation of Grain size of hydrogen
charged specimen.

素材に水素を吸蔵させると水素は転位、空孔、粒界・亜粒界などに集積されるとされているが、この光学顕微鏡による観察結果から結晶粒界は水素吸蔵時間が長くなるとともに太くなる傾向にあり、水素吸蔵を施したことにより、結晶粒界に集まっている不純物等は除かれ、結晶粒子と結晶粒界との間に局部的に電池のような作用が構成され、それがために結晶粒界が選択的に腐食されたのではないかと考えられ、内部組織の変化に関しても吸蔵された水素による影響があるように思われる。つぎに水素吸蔵を 30, 60, 240分間施した後、疲労試験機により破壊された材料の内部組織を光学顕微鏡観察した結果をPhoto. 3 (b) ~ Photo. 3 (c) に示す。

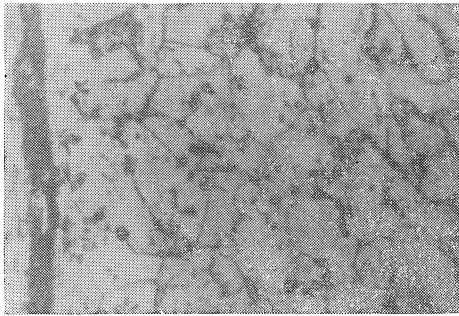


Photo. 3 (b)
Variation of Grain size of hydrogen
charged specimen.
Charging Time : 30 minutes.

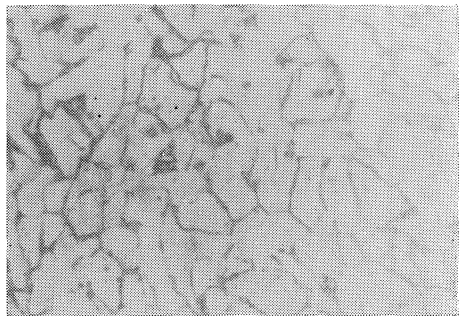


Photo 3 (c)
Variation of Grain size of hydrogen
charged specimen.
Charging Time : 60 minutes.

この観察結果から水素吸蔵時間の短い30分の材料においては結晶粒界に不純物等による黒い斑点状のものが観察されるが、水素吸蔵時間が 60, 240分と長くなるにしたがって結晶粒界における黒い斑点状のものが除かれている。この観察結果は水素というものが材料内部へ比較的強く浸透することと考えられる。

4. 総括

この研究は水素吸蔵を施した炭素鋼材料の疲労試験において水素吸蔵時間の長短によって生じる時間強度、疲労耐久限および微小亀裂の進展の過程の変化について、またさらに水素吸蔵を施した材料の内部組織の変化を光学顕微鏡によって観察し、考察したものである。実験に供した材料は0.45%炭素鋼板で水素を吸蔵させる方法としては10%希硫酸溶液中における電解法を用い、0.1 A/cm²の直流電流を流し、電解時間は30, 60, 120, 180, 240分とした。さらに水素吸蔵した材料より水素を追い出して脆化の回復を求めるために120, 180分間の水素吸蔵処理を施した後、10, 20, 30, 45, 60分間の煮沸をし疲労試験した。

この研究結果をまとめると次の通りである。

- (1) 鋼の疲労耐久限は水素吸蔵時間の長短によって影響され、水素吸蔵時間の増加にしたがって低下する。
- (2) 時間強度は疲労耐久限よりも水素吸蔵時間の影響が大きくなって低下し、この傾向は繰返し応力が大きいとき一層大である。
- (3) 水素吸蔵を施した試験片を水中煮沸して水素を追い出すことによって、水素吸蔵時間の長短にかかわらず、時間強度は徐々に素材に対する値に近づき回復していることが認められる。さらに水素吸蔵時間が長い方が時間強度は少し低い値をとる。
- (4) 疲労耐久限は水素吸蔵時間が長くなるにしたがって減少する傾向にあり、煮沸により水素を追い出すことにより疲労耐久限は素材における値に近づく傾向にあり、やはり煮沸することによって脆化の回復することが認められる。
- (5) 素材に吸蔵された水素の疲労強度におよぼす影響は1時間ほど煮沸することによりほとんど除去され、影響は少なくなるように思われる。
- (6) 水素吸蔵時間の長いものほど破断面近傍に存在する微小亀裂は結晶粒内破壊を起こし、吸蔵された水素の影響が明瞭に現われてくる。
- (7) 一定時間の水素吸蔵を施した後、煮沸時間が長いものほど、表面近傍における微小亀裂の進展は結晶粒界破壊を起こすようになり、水素による影響は減じるが、なお内部にいくにしたがって水素の影響が残っている。これによって水素の浸透性はかなり大きいものと思われる。
- (8) 材料の内部組織は吸蔵された水素に影響されて変化するようと思われる。

すなわち結晶粒界は水素吸蔵時間が長くなるにしたがって太くなる傾向にあるように思われる。また水素吸蔵を施すことにより不純物等が除かれ、されに繰返

し応力を加えることにより水素吸蔵時間が長くなるにつれて非金属介在物等が吸蔵された水素と化学反応を起こし、結晶粒内がきれいになるように思われる。

今後、材料に吸蔵される水素が疲労特性に影響を与えるものかどうか数値的に確かなものを求める必要があり、また水素がどのような過程を経て材料内部へ浸透し、脆化を起こすものか、さらに内部組織にどのような変化をもたらすものか、まだ不明な点が多く、研究を続けていくつもりである。

最後に臨み本研究を行うにあたり御懇篤な御指導を賜った、大阪大学名誉教授上田太郎教授、片岡隆教授に厚く感謝の意を表す。

また材料学教室の卒研究生、鈴木賢一君、平松孝明君、他 2名にも感謝の意を表す。

5. 参考文献

- | | |
|------------|------------------------|
| (1) 呂戊辰著 | 金属の化学 |
| (2) 伊藤伍郎著 | 腐食化学と防食技術
P251 コロナ社 |
| (3) 日本金属学会 | 金属材料の強度と破壊会編 |
| (4) 石橋正著 | 金属の疲労と破壊の防止 |
| (5) 大野 明 | 神奈川県工業試験所報告 |
| (6) 大谷南海男 | 金属学会誌34 (1970) |
| (7) 蒲地一義 | 材料 18, 599 (1969) |
| (8) 大西敬三 | 金属学会誌 34 (1970) 215 |